

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-247506

(43)Date of publication of application : 24.09.1993

(51)Int.Cl.

B22F 9/28

(21)Application number : 04-048345

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 05.03.1992

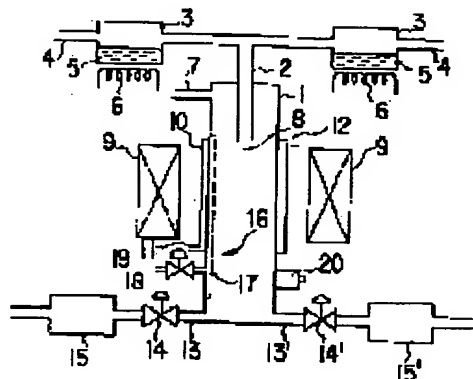
(72)Inventor : MAEDA TOMOO
SATO HIDEAKI
SHIBUYA YOSHIKI
OKUYAMA KEIICHI

(54) DEVICE FOR PRODUCING MAGNETIC METAL POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To stably and continuously mass-produce a magnetic metal powder with the variation of characteristics minimized by reducing the vapor of a metal halide in the vapor phase.

CONSTITUTION: The vapor of a metal halide and a reducing gas are supplied into a reactor 1 from its upper part to bring about a reduction reaction in the vapor phase to produce the magnetic metal powder. The magnetic metal powder as the product is separated from the gaseous reactant and introduced into one between the two powder collectors 13 and 13', and the powder depositing in the reactor 1 is collected by the other one. The magnetic metal powder-contg. gaseous reactant is switched by opening or closing valves 14 and 14'. The powder depositing on the inner wall of the reactor 1 is removed without opening the reactor by blowing a high-pressure inert gas from a nozzle hole 17 and hitting the reactor by a hammering device 20.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-247506

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)Int.Cl.⁵

B 2 2 F 9/28

識別記号

庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-48345

(22)出願日 平成4年(1992)3月5日

(71)出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72)発明者 前田 友夫

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 佐藤 秀明

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 渋谷 佳樹

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

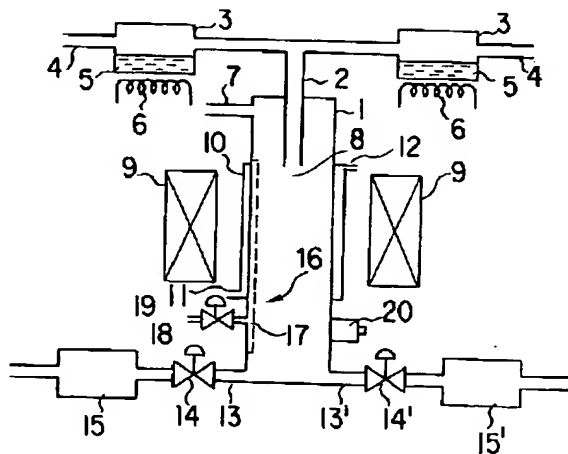
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属磁性粉の製造装置

(57)【要約】

【目的】金属ハロゲン化物蒸気の気相還元により、特性のばらつきが極めて少ない金属磁性粉を安定にかつ連続的に大量生産することができる金属磁性粉の製造装置を提供することを目的とする。

【構成】反応容器1内にその上部から金属ハロゲン化蒸気ガスと還元ガスとを供給して気相還元反応を生じさせ、金属磁性粉を製造する。製品の金属磁性粉は反応ガスから分離されて二基の粉体捕集機13、13'の一方に導かれ、他方は反応器1の付着粉のみを捕集する。この際の金属磁性粉含有反応ガスの切替えはバルブ14、14'の開閉により行う。反応器1の内壁に付着した粉は、ノズル孔17から高圧不活性ガスを吹き付けると共に、ハンマリング装置20により反応器1に衝撃を与えることにより、反応器を開放することなく除去される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe, Co, Niの内少なくとも一種を含む金属ハロゲン化物蒸気を還元ガスにより気相還元して金属磁性粉を製造する装置であって、その上部から前記金属ハロゲン化物蒸気及び還元ガスが供給され、その中で気相還元反応を生じさせるための反応器と、この反応器の下端部から連続して設けられ、前記反応容器内で生成された金属磁性粉を反応ガスから分離して捕集するための少なくとも二基の粉体捕集装置と、これら粉体捕集装置各々単独に金属磁性粉を含む反応ガスを流せるように設けられたガス流路の切替手段と、前記粉体捕集装置に至るまでの反応器壁に付着した金属磁性粉を反応器を開放することなく除去するための除去手段とを備えたことを特徴とする金属磁性粉の製造装置。

【請求項2】 前記付着金属磁性粉の除去手段が、反応器にノズル先が装着され、不活性ガスを吹きつけて付着粉を吹き払うスートブロー型装置、反応器にノズル先が装着され、不活性ガスと共に金属又はセラミックの粒子を吹きつけて反応器の付着粉を払い落とすショットブラスト型装置、及び反応器に外部から衝撃を加えるハンマリング型装置の中の何れか一つ又は二つ以上の組合せであることを特徴とする請求項1に記載の金属磁性粉の製造装置。

【発明の詳細な説明】

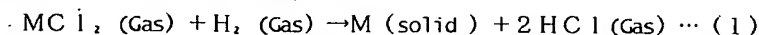
【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、例えば高密度磁気記録媒体に用いられる金属磁性粉を、金属ハロゲン化物蒸気の気相化学反応により製造する金属磁性粉の製造装置に関する。

【0002】

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、Fe, Co, Niの内少なくとも一種を含む金属ハロゲン化物蒸気を還元ガスにより気相還元して、高密度磁気記録媒体に使用し得る金属磁性粉を製造することが試みられている。

【0003】例えば、特公昭61-60123には、金属ハロゲン化物蒸気と還元ガスに流速差をつけ、かつ反応部を磁場中に置き、この蒸気を急冷する方法が開示されている。また、特開昭63-312603には還元ガ*



ここでMは二価の金属を表わし、Fe, Co, Niの内一種又は二種以上の混合物である。

【0007】(1)式の反応はMの種類により若干異なるが、金属磁性粉の作成を目的とした成分系では、通常900℃以上では右へ進む反応となるが、900℃以下になると右から左へ進む反応が優勢になる。すなわち、900℃以上で還元反応により生成した金属磁性粉を、その反応ガス中に懸濁したままガスと共に冷却し粉体捕集装置で捕集しようとした時、金属磁性粉は、反応で副生した塩化水素により元の金属塩化物に戻ろうとする傾

* スに微量の活性ガスを混合して反応を促進させる方法が、特開平1-36706には反応を減圧下で行なわせる方法が夫々開示されている。このように、この方法では多数の改良技術が公知である。しかし、これらの改良技術をもってしても、この方法によって作られた金属磁性粉は磁気記録媒体用として未だ実用に供されていない。

【0004】この方法を実用に供する上での大きな問題は、気相化学反応により連続的に大量の金属磁性粉を製造しようとした時、製品の磁気特性、特に飽和磁化の値の経時的なばらつきが大きく、一定の特性の粉を安定的に製造するのが困難なことである。

【0005】この発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、金属ハロゲン化物蒸気の気相還元により、高密度磁気記録媒体に使用可能であって、特性のばらつきが極めて少ない金属磁性粉を安定にかつ連続的に大量生産することができる金属磁性粉の製造装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】この発明は、上記課題を解決するために、Fe, Co, Niの内少なくとも一種を含む金属ハロゲン化物蒸気を還元ガスにより気相還元して金属磁性粉を製造する装置であって、その上部から前記金属ハロゲン化物蒸気及び還元ガスが供給され、その中で気相還元反応を生じさせるための反応器と、この反応器の下端部から連続して設けられ、前記反応容器内で生成された金属磁性粉を反応ガスから分離して捕集するための少なくとも二基の粉体捕集装置と、これら粉体捕集装置各々単独に金属磁性粉を含む反応ガスを流せるように設けられたガス流路の切替手段と、前記粉体捕集装置に至るまでの反応器壁に付着した金属磁性粉を反応器を開放することなく除去するための除去手段とを備えたことを特徴とする金属磁性粉の製造装置を提供する。本発明者等は、従来技術における磁気特性の経時的なばらつきの原因を詳細に検討した結果、それが下記の機構によって生じることを見出した。ハロゲン化物として塩化物を例にとると、気相還元による粉生成反応は(1)式で表わされる。

向を持つ。ただ、通常は、原料金属ハロゲン化物蒸気を希釈した不活性ガスや過剰の還元ガスにより副生塩化水素の分圧が非常に低いこと、及び冷却されて低温になると(1)式の左へ進む反応の反応速度が非常に遅くなることから、金属磁性粉が塩化物に戻る前に回収できるわけである。

【0008】従来より公知の装置で金属磁性粉を製造する場合、生成金属磁性粉はガス中に懸濁したまま、ガスと共に水冷壁又は空冷壁により冷却されつつ粉体捕集装置へ流出するが、その際、粉の一部が反応炉壁に付着す

る。炉壁への付着粉は徐々にその層厚を増してゆくが、壁面の温度は冷却により低温に保たれているため、付着粉は焼結や融着を起して強固に付着することはなく、単に粉体の付着力や凝集力により弱く付着しているのみであることから、時々付着壁面から脱離して再度ガス中に懸濁し、製品金属磁性粉に混入する。

【0009】ここで、壁面に付着しなかった粉は反応部から粉体捕集装置までの装置の長さにもよるが通常数秒から10数秒で900℃以上から200～300℃以下（粉体捕集装置の熱損傷を避けるため、通常反応ガスは200～300℃以下まで冷却される）まで冷却されるのに対し、壁面へ付着した粉は数10秒から場合によっては数10分の間、副生塩化水素を含有した高温の反応ガスにさらされるため、(1)式の右から左へ進む反応により一部再塩化され、Clの含有量が多くなる。このClの含有量が多い粉が製品に混入すると、以降の工程の間に金属磁性粉は腐蝕され易くなり、磁気特性、特に飽和磁化の劣化をひき起こすのである。

【0010】従って、反応炉の壁面に付着した粉を定期的に清掃・除去して付着粉が脱離して製品に混入する確率を減らすことにより、磁気特性の経時的なばらつきの問題が解決される。

【0011】反応炉内の清掃を行なう方法は各種考えられ、最も簡便な方法は反応炉の適当な部位にフランジ口を設け、清掃時はそこを開放してブラシ等の機械的掻取り手段により付着粉を除去する方法である。しかし、反応炉内は粉製造時には可燃性の水素ガスが充填しており、清掃のために反応炉を開放する前にこれを不活性ガスでバージしておかないと爆発等の危険が生じる。すなわち、この方法は1回の清掃作業当り、原料ガス供給停止、水素ガス停止、不活性ガスによる炉内水素ガスのバージ、反応炉開放、反応炉内清掃、反応炉閉鎖、不活性ガスによる炉内酸素のバージ、水素ガス送出再開、原料ガス送出再開という多くの工程を必要とし、著しく生産能率を阻害する。

【0012】それ故、生産能率をあまり阻害しないためには反応炉を開放することなく、反応炉内の清掃を行なう方法をとることが必須となる。しかし、このような方法をとっても、更に以下に示すようなことが問題となる。すなわち、清掃・除去した付着粉はClの含有量が多いこと以外は製品粉と何ら変わる所がないため、一度製品に混入してしまうと、その後付着粉を製品から分離することは不可能であり、その製品が全て不良品になってしまう。従って、付着粉が絶対に製品に混入しないような装置構成にしておく必要が有る。

【0013】本発明では、これらのことを考慮して、反応器の上部から金属ハロゲン化物蒸気及び還元ガスを供給するようにし、さらに反応部の下流に少なくとも二基の粉体捕集装置を設け、それら各々単独に反応炉からの流出ガスを流せるようなガス流路の切替手段を設けた。

これにより、反応器の内壁から除去された付着粉が重力とガス流との相乗効果によって速やかに反応器内より運び去られ、反応器内に付着粉が堆積・残留し難くすることができ、また、製品製造時と付着粉清掃時とで異なる粉体捕集装置を用いることが可能となるので、製品と付着粉との混合を防止することができる。

【0014】また、反応炉を開放することなく付着粉を除去する手段を設けることにより、炉内清掃に伴うロスタイムをを極小とすることができるので、高能率・大量生産が実現される。従って、この発明の装置により、特性のばらつきが極めて少ない金属磁性粉を安定にかつ連続的に大量生産することができる。

【0015】なお、反応炉を開放することなく付着粉を除去する手段は特に限定されるものではないが、反応器にノズル先が装着され、不活性ガスを吹きつけて付着粉を吹き払うスートブロー型装置、反応器にノズル先が装着され、不活性ガスと共に金属又はセラミックの粒子を吹きつけて反応器の付着粉を払い落とすショットブラスト型装置、及び反応器に外部から衝撃を加えるハンマリング型装置の中の何れか一つ又は二つ以上の組み合わせが好適である。

【0016】なお、一基の捕集装置を用いて製品粉捕集→捕集装置より製品を系外に回収→反応炉内の清掃→捕集装置で捕集した付着粉の系外への抜出・廃棄→製品粉捕集→……と、時系列で分けて運用することにより付着粉の混入を防止することも理論的には不可能ではないが、気相還元法で製造される金属磁性粉は粒径300～400オングストローム以下の超微粉であって付着性が強いので、実際には同一装置を用いると付着粉の製品粉への若干の混入は避けられず、製品の品質確保上好ましいものではない。従って、上述したように、少なくとも二基の粉体捕集装置を設け、それら各々単独に反応炉からの流出ガスを流せるようなガス流路の切替手段を設けることが必須となるのである。

【0017】

【実施例】以下、添付図面を参照してこの発明の実施例について説明する。

【0018】(実施例1)図1はこの発明の実施例1に係る金属磁性粉の製造装置を模式的に示す図である。反応器1の内には上方から原料ガス供給管2が挿入されている。この原料ガス供給管には2つの原料蒸発器3が接続され、これら原料蒸発器3にはキャリアガス供給管4が接続されている。原料蒸発器3内には、金属ハロゲン化物5が収容され、ヒーター6により加熱溶解され、そこから発生した金属ハロゲン化物蒸気は、供給管4から供給されるキャリアガスとしての予熱された N_2 、Ar等の不活性ガスにより希釈され、このキャリアガスにより反応器1にキャリアされる。

【0019】反応器1の上部には水素ガス供給管7が取り付けられており、還元ガスとしての予熱された水素ガ

スがそこから反応器1に供給される。すなわち、金属ハロゲン化蒸気及び水素ガスは反応器1の上部から下方に向けて供給されることとなり、これらが反応部8で混合され還元反応が生じる。

【0020】反応で生成した金属磁性粉を懸濁したガスは、反応器1の壁に設けられた水冷ジャケット10により冷却され、排気管13又は13'を通り、粉体捕集装置15又は15'に至る。そして粉体捕集装置15、15'でガスと金属粉とが分離される。この場合に、粉体捕集装置15又は15'の一方（例えば15）が製品粉回収専用の粉体捕集装置として使用され、他方（例えば15'）が炉内付着粉清掃・除去専用の粉体捕集装置として使用される。排気管13及び13'には、夫々ガス流路切替バルブ14及び14'が設けられている。流路切替バルブ14、14'は、反応ガスが製品製造時は製品回収用粉体捕集装置のみに流れ、又は付着粉清掃・除去時は付着粉回収用粉体捕集装置のみに流れるようにするためのものである。なお、参照符号11、12は水冷ジャケット10への冷却水の供給管と排出管である。

【0021】反応器1の周囲には磁場発生手段としてのソレノイドコイル9が設けられている。ソレノイドコイル9に電流を供給することにより反応器1内に磁場を印加することができる。

【0022】反応器1の内壁には、ヘッダー16が取り付けられており、ヘッダー16にはスートブロー用高圧不活性ガスを吹きつけるための複数のノズル孔17が形成されている。ノズル孔17は高圧不活性ガス導入管19に連続しており、導入管19には締切バルブ18が設けられている。さらに、反応器1の外側には、反応器1に衝撃を与えるためのハンマリング装置20が装着されている。

【0023】次に、図1の構成を有し、反応器の径が53.5mmの装置を用いて金属磁性粉を実際に製造した結果について説明する。キャリアガスとしてN₂ガスを7mol/分、還元ガスとしてH₂Sを0.02%含んだH₂ガスを7mol/分流し、ソレノイドコイル9によって反応器1内に磁場を500Oe印加しつつ、反応器1の反応部8にて原料蒸気とH₂ガスを反応させてFe60%-Co40%の合金粉を製造した。その際、流路切替バルブ14を開け14'を閉め、製品金属磁性粉は粉体捕集装置15のみで捕集されるようにした。

【0024】30分間の運転後、キャリアN₂ガスを停止し、バルブ14を閉、バルブ14'を開とした後、バルブ18のバルブを開け、5kg/cm²の高圧N₂ガスをノズル17から反応器内壁面に吹付け、同時にハンマリング装置20を作動させ反応炉に衝撃を与え、反応器1内の清掃作業を行った。この作業を2分間続けた後、再度バルブ14、14'を切替え、キャリアN₂ガスを再び流して金属磁性粉の製造を継続した。

【0025】上記サイクルを8回繰返し、最後にスート

ブロー及びハンマリングを行なった。その後、反応器1を冷却し、開放して内部の観察を行なった。その結果、反応器1の内壁面には金属粉が極く薄く付着しているのみであり、スートブローとハンマリングとの組合わせにより十分付着粉の除去が行なえることが確認された。

【0026】なお、清掃・除去した付着粉は製品粉と同じように、粒径300~400オングストローム以下の超微粉であるため、殆んど全てガス流に乗って付着粉用粉体捕集装置へ移送されたが、排気管13'が水平に設けられていたため、若干排気管13'の底部へ堆積していた。このことを考慮すると、製品粉と付着粉との分離をより確実にこなうためには排気管13'もやや下向きとすることが好ましいと言える。製品用の粉体捕集装置15で捕集された製品粉は2サイクル毎に回収し、回収した製品粉の磁気特性を経時的に測定した。その測定結果を表1に示す。

【0027】表1から明らかなように、製品の保磁力・飽和磁化のばらつきは各々±20Oe、±5emu/g以下と極めて少なく、高密度磁気記録媒体用として十分なものであることが確認された。

【0028】また、8サイクル合計の所要時間は4時間28分であり、稼働率（製品粉を製造していた時間÷全所要時間）は89.6%で高能率化も十分達成していることが確認された。

【0029】（実施例2）図2はこの発明の実施例2に係る金属磁性粉の製造装置を模式的に示す図である。ここでは反応器1内の清掃をショットブラストで行なう。参照符号1~15は図1と同様であるので説明を省略する。

【0030】参照符号21はショットブラスト用のノズルであり、このノズル21は原料ガス供給管2の上方から同心的に挿入されている。参照符号22はストップバルブで、金属磁性粉製造中はこのバルブを閉にしておき、運転を中断して反応炉内清掃をする時には開とする。

【0031】次に、図2の構成を有し、反応器の径が53.5mmの装置を用いて金属磁性粉を実際に製造した結果について説明する。ここでは実施例1と同一の条件で合金粉を製造した。製品粉は粉体捕集装置15で捕集した。

【0032】30分間の運転後、キャリアN₂ガスを停止し、バルブ14を閉、バルブ14'を開とした後、バルブ22のバルブを開け粒径0.5mm以下の鉄製のショット玉を用いて5秒間、反応器1の内部にショットブラストを施した。その後、再度バルブ14、14'を切替え、キャリアN₂ガスを再び流して金属磁性粉の製造を継続した。

【0033】上記サイクルを8回繰返し、最後に反応器1内をショットブラストで清掃した。その後、反応器1を冷却し、開放して内部の観察を行なった。その結果、

反応器1の内壁面には金属粉の付着・堆積は全く見られなかった。除去された付着粉は実施例1と同様、殆んど全てガス流に乗って付着粉用粉体捕集装置15へ移送されていたが、ショット玉は重いため、大部分が反応器底部から排気管13の底部に堆積していた。従って、さらに長時間の運転を行なう場合には、反応器又は排気管の底部にショット玉を収容するポケットを設けておくことが好ましいと言える。製品粉は実施例1と同様に回収し、その磁気特性を経時的に測定した。その測定結果を表1に示す。

【0034】表1から明らかなように、製品の保磁力・飽和磁化のばらつきは各々 $\pm 15 \text{ Oe}$ 、 $\pm 4 \text{ emu/g}$ 以下と極めて少ないことが確認された。また、8サイクル合計の所要時間は4時間18分であり稼働率は93%であった。

【0035】(比較例1)図3は比較例1に係る金属磁性粉の製造装置を模式的に示す図であり、反応器の清掃を、反応器下部に設けたフランジを開放し、機械的掻取り手段によって行うようにしたものである。参照符号1~12は図1と同様であるので説明を省略する。参照符号23は反応器1の清掃時にその下部を開放するためのフランジ、24は排気管、25は粉体捕集装置である。

【0036】次に、図3の構成を有し、反応器の径が53.5mmの装置を用いて金属磁性粉を実際に製造した結果について説明する。ここでは実施例1と同一の条件で合金粉を製造した。

【0037】30分間の運転後、キャリア N_2 ガス停止、水素ガスの反応器内バージ用 N_2 ガスへの切替、反応器内バージ、反応器1下部のフランジ23の開放、プ

ラシによる反応器1内壁の付着粉の清掃、フランジ23の閉鎖、反応器内残留 O_2 バージ、バージ N_2 ガスの H_2 への切替、キャリア N_2 ガス送出再開の手順で炉内清掃を実施した。なお、粉体捕集装置で捕集されていた製品粉は、上記作業を行なっている間に回収し、2ロット分毎に混合して磁気特性測定用に供した。

【0038】清掃作業を行なうためにフランジ23を開放した際、反応器内を観察した結果、30分間の運転により反応器内壁に5mm程度の厚さで付着粉が堆積しているのが見られた。

【0039】上記サイクルを8回繰返した後の磁気特性を表1に示す。磁気特性のばらつきは保磁力が $\pm 28 \text{ Oe}$ 、飽和磁化が $\pm 8 \text{ emu/g}$ と問題にならない程度であったが、8サイクルの所要時間は8時間40分であり稼働率は46.2%と著しく能率が低下することが確認された。

(比較例2)

【0040】図3の反応炉を用い、反応器内の清掃を行なわず4時間運転した。製品粉は1時間運転毎に粉体捕集装置より回収して磁気特性を測定した。運転終了後、反応器冷却、開放を行ない内部を観察した結果、反応器の内壁には20mm以上厚く付着粉が堆積し、開口部は殆んど見られないほどであった。

【0041】その際の磁気特性を表1に示す。磁気特性のばらつきは保磁力が $\pm 78 \text{ Oe}$ 、飽和磁化が $\pm 28 \text{ emu/g}$ とばらつきが大きく、かつ飽和磁化が 100 emu/g 以下と極端に低下したのが見られる。

【0042】

【表1】

	磁気特性経時変化								移動時間 (%)	所用時間
	1 ^H 後		2 ^H 後		3 ^H 後		4 ^H 後			
	H _c (Oe)	σ_g (enn/g)	H ₀ (Oe)	σ_g (enn/g)	H ₀ (Oe)	σ_g (enn/g)	H ₀ (Oe)	σ_g (enn/g)		
実施例1	1640	158	1624	163	1608	154	1647	155	4 ^H 28 ^M	89.6
実施例2	1635	161	1643	155	1626	154	1655	162	4 ^H 18 ^M	93.0
比較例1	1620	151	1610	163	1665	148	1936	160	8 ^H 40 ^M	46.2
比較例2	1628	153	1683	124	1785	98	1770	107	4 ^H 10 ^M	96.0

【0043】

【発明の効果】この発明によれば、金属ハロゲン化物蒸気の気相還元により、特性のばらつきが極めて少ない金属磁性粉を安定にかつ連続的に大量生産することができる金属磁性粉の製造装置が提供される。この装置により高密度磁気記録媒体に適した安定した磁気特性の金属磁性粉を低価格で製造することができ、この発明の工業的価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例に係る金属磁性粉の製造装置を模式的に示す図。

【図2】この発明の他の実施例に係る金属磁性粉の製造

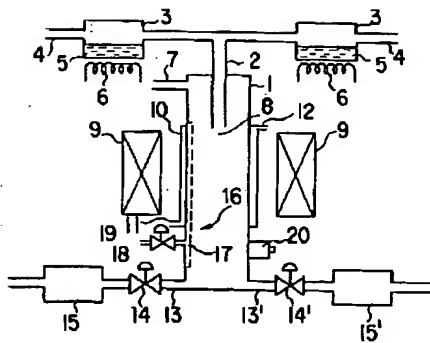
装置を模式的に示す図。

40 【図3】比較例に係る金属磁性粉の製造装置を模式的に示す図。

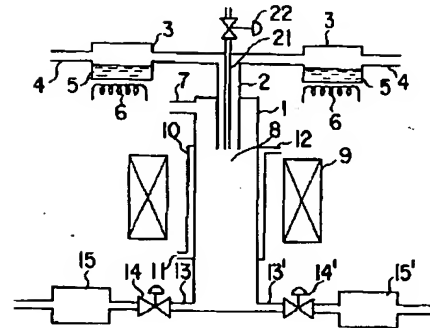
【符号の説明】

1……反応器、2……原料ガス供給管、3……原料蒸発器、7……水素ガス供給管、8……反応部、13、13'……排気管、14、14'……ガス流路切り替え手段、15、15'……粉体捕集装置、16……ヘッダ、17……ノズル孔、19……高圧不活性ガス導入管、20……ハンマリング装置、21……ショットブラスト用ノズル。

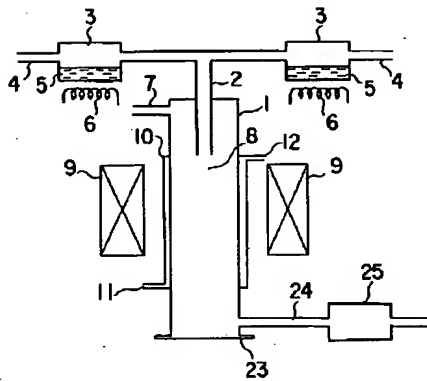
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 奥山 契一
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内